

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05341415  
PUBLICATION DATE : 24-12-93

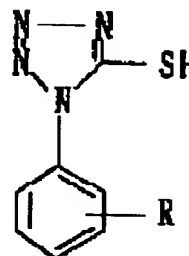
APPLICATION DATE : 04-06-92  
APPLICATION NUMBER : 04170169

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : TSUKADA KAZUYA;

INT.CL. : G03C 1/015 G03C 1/035 G03C 1/07  
G03C 1/34

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC  
SENSITIVE MATERIAL GOOD IN  
SENSITIVITY AND IMAGE QUALITY  
AND THE LIKE



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance sensitivity, image quality, a ratio of maximum density to developing silver amount ratio, and covering power by producing silver halide grains in the presence of a specified compound in an aqueous solution containing gelatin treated with hydrogen peroxide.

CONSTITUTION: The silver halide grains containing those having a grain diameter to grain thickness ratio of  $\geq 2$  in a projection area of  $\geq 50\%$  of that of the total silver halide grains are formed by allowing a water-soluble silver salt to react with a water-soluble halide in the presence of a compound represented by formula I in a protective colloid solution containing the gelatin treated with  $H_2O_2$ . A sensitizing dye is added to the silver halide grains at any time before chemically sensitizing them. In formula I, R is 1-3C alkyl, carboxy, or a group of  $-(L^1)_n-(L^2)_m-R_1$ ; each of  $L^1$  and  $L^2$  is a divalent bonding group; each of (m) and (n) is 0, 1, or 2 and  $m+n=1$  or 2; and  $R_1$  is H or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, such as aryl, such amino, or the like.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-341415

(43) 公開日 平成5年(1993)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/015			
	1/035			
	1/07			
	1/34			

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平4-170169	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月4日	(72) 発明者	塚田 和也 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 高月 亨

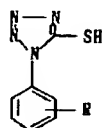
(54) 【発明の名称】 感度・画質等の良好なハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【構成】 投影面積の50%以上がアスペクト比2.0以上で、下記一般式【1】(Rはアルキル基、カルボキシル基他)で表される化合物存在下、過酸化水素処理を施されたゼラチンを含有する保護コロイド溶液中で水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物により生成し、化学増感するまでの任意の時期に増感色素を添加したハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤を含有する感光材料。

【化1】

一般式【1】



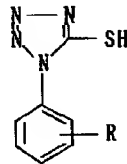
【効果】 高感度化可能で高画質であり、D<sub>max</sub> / 現像銀量が大でカバリングパワーが向上し、コントラスト低下を避けることができ、カブリを抑制できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が、投影面積の50%以上が粒子直径/粒子厚さの比が2.0以上であるハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料であって、該ハロゲン化銀粒子が下記一般式〔I〕で表される化合物のうち少なくとも1つの存在下、過酸化水素処理を施されたゼラチンを含有する保護コロイド溶液中で水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物により生成したものであり、かつ該ハロゲン化銀粒子には化学増感するまでの任意の時期に増感色素を添加したことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化1】

## 一般式〔I〕



但し、Rは炭素数1～3のアルキル基、またはカルボキシル基、もしくは $-(L^1)_m$ 、 $-(L^2)_n$ 、 $-R^1$ で表される基であり、ここで $L^1$ 、 $L^2$ は2価の連結基であり、m、nは0～2の整数で $m+n=1$ あるいは2であり、 $R^1$ はHまたは置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、モルホリノ基を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に感度・画質等の良好なハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】近年、ハロゲン化銀写真感光材料の分野においては、高感度化・高画質化に対する要請がますます強くなっている。

【0003】しかし画質向上のためハロゲン化銀粒子の粒径を小さくすると、感度が低下するというように、両者は一般に相反し、画質と高感度化を共に満足させるには限界があった。

【0004】そこで、より一層の高画質・高感度化を図るべく、ハロゲン化銀1個当たりの感度/サイズ比を向上させる技術が研究されている。その1つとして、平板状粒子を使用する技術がある。平板状粒子は、単位体積当たりの表面積が正常晶等と比べると大きいため、粒子1個当たりの受光面積が多く、粒子表面上のより多くの増感色素を吸着させることができ、高感度化を図れるという利点がある。

【0005】一方近年、感光材料に含まれる銀について、廃液規制やコストダウンの目的で、その省銀化の要望が強くなっている。この点でも、同一銀量で、平板状粒子は正常晶（立方体、八面体等の粒子）に比べて最高

濃度 $D_{max}$ は大きく、それがアスペクト比（双晶面間の最も長い距離に対する粒子厚み比）が上がる程向上する傾向があり、省銀化で懸念される $D_{max}$ の低下は平板粒子を用いることで小さくなるので、よって平板粒子にはより一層の省銀化が図れる利点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、本発明者の検討によると、上記のように省銀化のため、平板粒子のアスペクト比を向上させても、 $D_{max}$ 低下を抑えるのに限界があり、さらなる省銀化が達成できないことがわかった。

【0007】また、アスペクト比を向上させようすると、平板粒子の分布が悪くなり、感光材料のコントラストが低下し、いわゆるコントラストが寝るという問題がある。

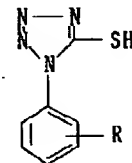
【0008】本発明は、上記問題点を解決して、高感度化可能でありながら高画質を有し、 $D_{max}$ /現像銀量を大にしてカバリングパワーCPを向上させ、しかも単分散性を向上してコントラスト低下を避けることができ、更にカブリを抑制できるハロゲン化銀写真感光材料を提供することを目的とする。

## 【0009】

【問題点を解決するための手段】上記目的は、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が、投影面積の50%以上が粒子直径/粒子厚さの比が2.0以上であるハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料であって、該ハロゲン化銀粒子が下記一般式〔I〕で表される化合物のうち少なくとも1つの存在下、過酸化水素処理を施されたゼラチンを含有する保護コロイド溶液中で水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物により生成したものであり、かつ該ハロゲン化銀粒子には化学増感するまでの任意の時期に増感色素を添加したことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により、達成された。

## 【化2】

## 一般式〔I〕



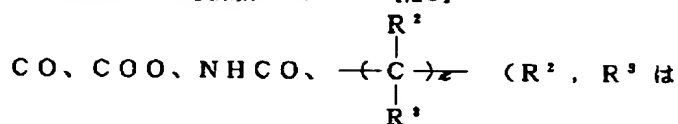
【0010】但し、Rは炭素数1～3のアルキル基、またはカルボキシル基、もしくは $-(L^1)_m$ 、 $-(L^2)_n$ 、 $-R^1$ で表される基であり、ここで $L^1$ 、 $L^2$ は2価の連結基であり、m、nは0～2の整数で $m+n=1$ あるいは2であり、 $R^1$ はHまたは置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、モルホリノ基を表す。

【0011】上記構成により、上述した目的が達成されたことは予想外のことであるが、本発明により、省銀

により通常もたらされる欠点を補って余りある感光材料が提供できた。

【0012】以下本発明について更に詳述するが、まず、本発明に用いる一般式〔I〕で表される化合物について説明する。

【0013】一般式〔I〕において、Rは炭素数1～3\*



Hまたは炭素数1～3のアルキル基、 $\ell = 1 \sim 3$ )、

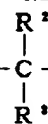
CONH、NHCONH、-O-

【0014】を挙げることができ、R<sup>1</sup>はHまたは置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、モルホリノ基を表す。

【0015】一般式〔I〕で表される好ましい化合物と

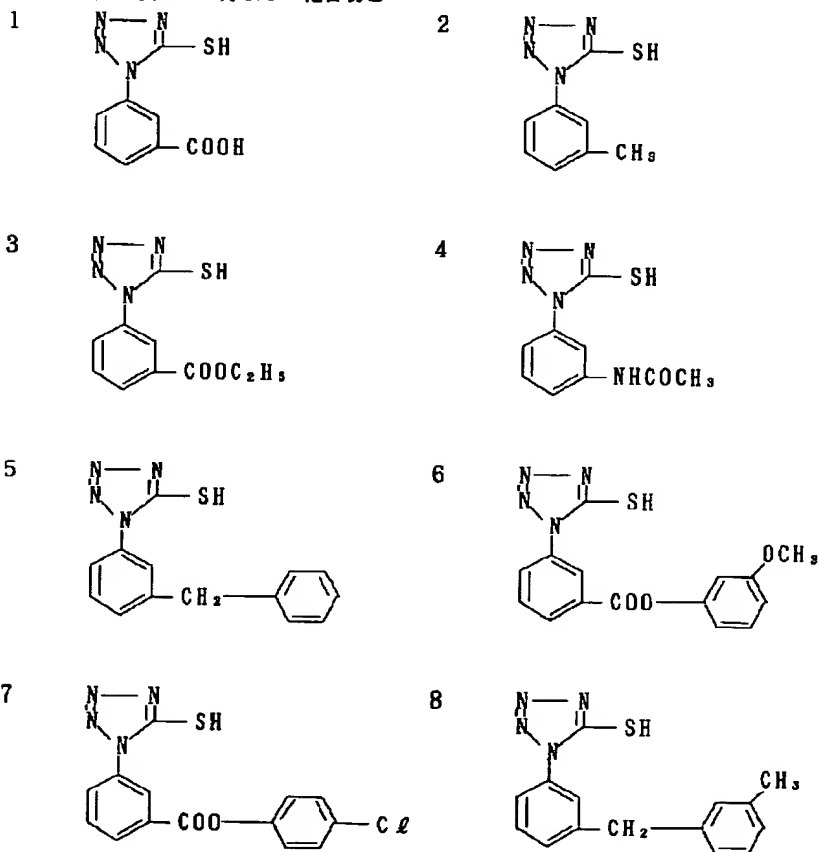
\*のアルキル基またはカルボキシル基、もしくは-(L<sup>1</sup>), -(L<sup>2</sup>), -R<sup>1</sup>で表される基であり、ここでL<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>は2価の連結基であり、m, nは0～2の整数でm+n=1あるいは2である。L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>で表される2価の連結基としては、例えば、

【化3】



しては、下記のもの为例示できる。但し当然のことながら、下記例示に限定されるものではない。

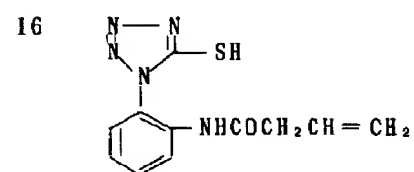
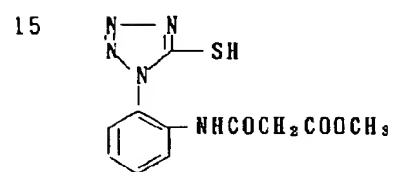
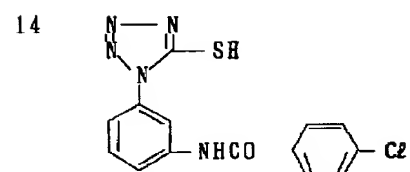
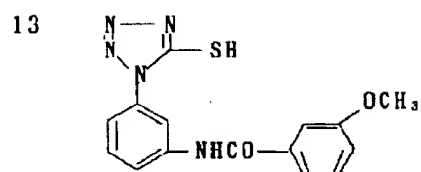
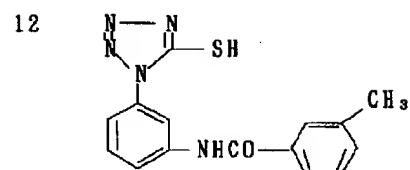
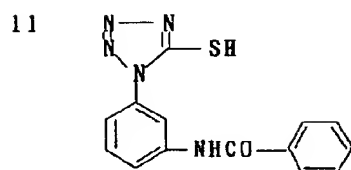
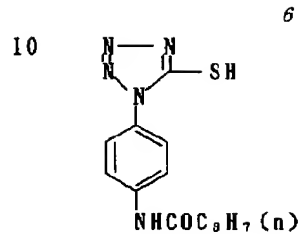
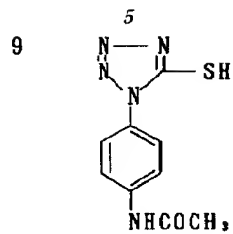
【化4】



【化5】

(4)

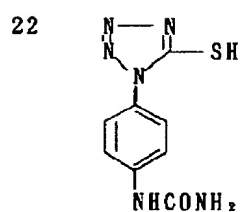
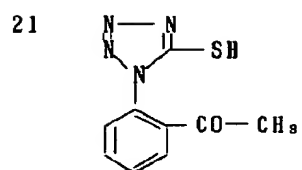
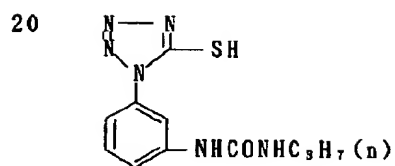
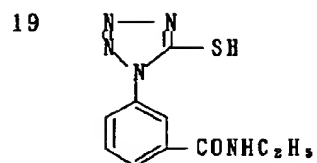
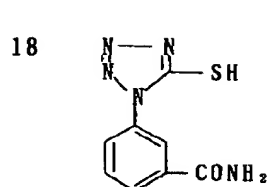
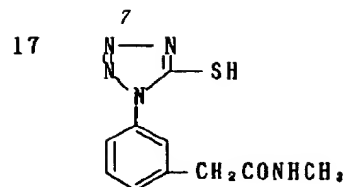
特開平5-341415



【化6】

(5)

特開平5-341415

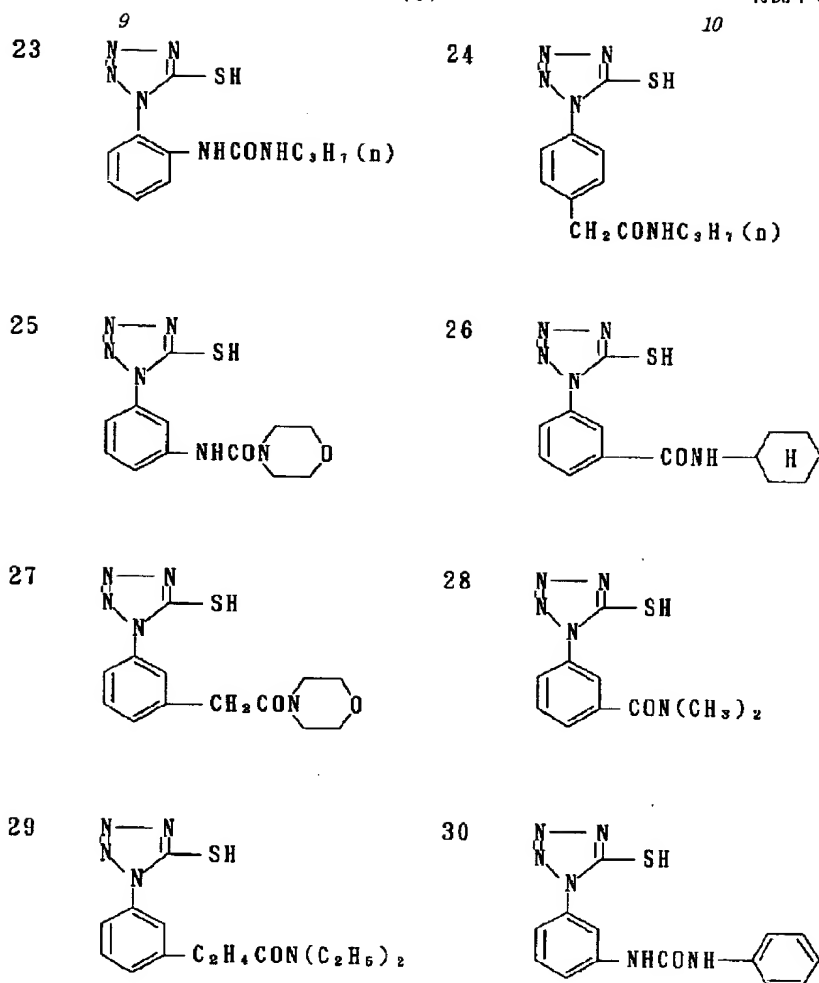


【化7】

30

(6)

特開平5-341415



【化8】

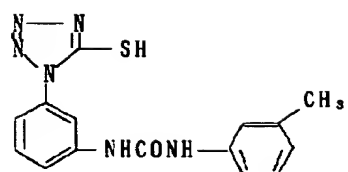


(7)

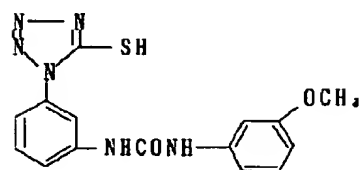
特開平5-341415

11  
31

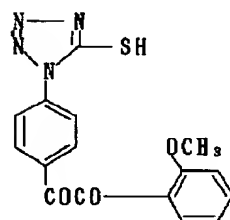
12



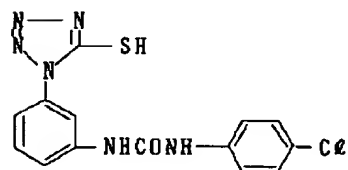
32



33



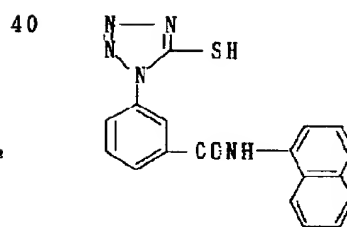
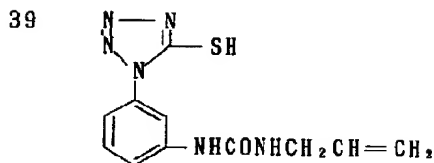
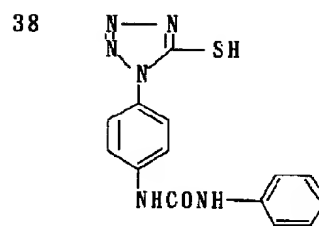
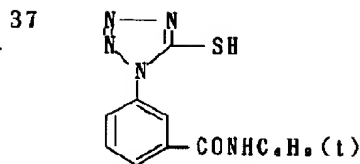
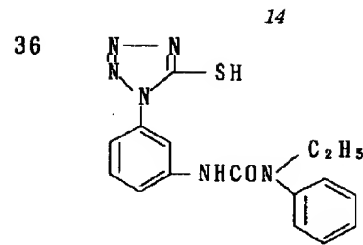
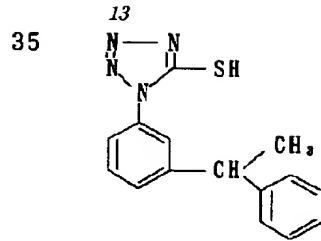
34



【化9】

(8)

特開平5-341415



【0016】次に、本発明に用いる過酸化水素処理を施されたゼラチンについて説明する。本発明に用いる過酸化水素処理ゼラチンを形成するために添加する過酸化水素の量は、ゼラチン1kg当たり0.005～50gが好ましく、より好ましくは0.01～30g、更に好ましくは0.1～10gである。過酸化水素でゼラチンを処理する時のpHは5.6より高pHであることが好ましく、特に6.0～12.0が好ましい。

【0017】また、この時の温度は35℃～70℃が好ましく、特に好ましいのは45℃～65℃である。過酸化水素処理を行うのは、ゼラチン製造過程において、抽出後からゲル化させるまでの間であれば、どの段階に行ってもよい。

【0018】次に、本発明の感光材料に含有される粒子直径/粒子厚さの比が2.0以上のハロゲン化銀粒子について説明する。

【0019】このような平板状粒子は、一般に、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶で

あり、かかる双晶の形態の分類は、クラインとモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」99巻、99頁、同100巻、57頁に詳しく述べられている。

【0020】本発明において、感光材料の乳剤層の少なくともいずれかは、そのハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が粒子直径/粒子厚さの比が2.0以上であるハロゲン化銀粒子である。

【0021】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は、{111}面から成る双晶、{100}面から成るもの、或いは両者より成るもののいずれでもよいが、{111}面から成るものであることが好ましい。更に好ましくは、二つの対向する平行な主平面を明確に有する平板状粒子である。

【0022】この平板状ハロゲン化銀粒子の厚みを分母とする直径との比（アスペクト比と称す）の平均値は2.0以上であるが、3.0～20が好ましく、より好ましくは3.0～15、特に好ましくは4.0～13で

ある。

【0023】この平均値は、全平板状粒子の粒子の断面比を平均することにより得られるが、全平板状粒子の厚みの平均値に対する全平板状粒子の直径の平均値の比として求めてもよい。

【0024】平板状ハロゲン化銀粒子の直径は、主平面と同じ投影面積を有する円の直径で示されるが、0.1～5.0μmが好ましく、より好ましくは0.2～4.0μm、特に好ましくは0.3～3.0μmである。

【0025】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は粒子サイズ分布が単分散性であることが好ましい。

【0026】本発明で用いられる単分散性乳剤は  
直径標準偏差

$$v = \frac{\text{直径標準偏差}}{\text{平均直径}} \times 100 = \text{変動係数}(\%)$$

によって定義した変動係数(v)が20%未満であることが好ましく、より好ましくは18%未満、最も好ましくは15%未満である。

【0027】直径は、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡で1万倍～50万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子の投影面積を実測することによって得ることができる。(測定粒子個数は無差別に1000個以上あることとする。)

【0028】そのほかの点について、本発明の感光材料は任意の構成をとることができる。

【0029】例えば、本発明の感光材料を構成するために感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いるハロゲン化銀粒子は、上述した条件を満たす粒子を含有していればその他は特に限定はなく、任意である。

【0030】即ち、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを適宜用いることができる。好ましくは、沃臭化銀を用いる。

【0031】用いるハロゲン化銀乳剤は、分光増感されていてよい。例えば、オルソ増感、バンクロー増感、更には赤外分光増感を行うことができる。

【0032】ハロゲン化銀写真乳剤としては、粒子サイズ分布の広い多分散乳剤、粒子サイズ分布の狭い単分散乳剤など任意のものをを用いることができ、それぞれが単

独であっても、これらを数種類混合したものであってもよい。単分散乳剤は好ましくは使用できる。

【0033】本発明の感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層、保護層等の非感光性層、その他の親水性コロイド層に用いられるバインダー(結合剤即ち保護コロイド)としては、例えば、石炭処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、誘導体ゼラチン、ゼラチン・グラフトポリマーなどのゼラチンを用いるのがよい。その他ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール等の親水性コロイドをも用いることができる。

【0034】本発明の感光材料において、乳剤層その他の層が塗布される支持体は、感光材料に通常用いられている可撓性支持体(ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロース、紙等)を用いることが好ましい。可撓性支持体として有用なものは、硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成または合成高分子から成るフィルム、バライタ紙またはα-オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等を塗布またはラミネートした紙等である。支持体は染料や顔料を用いて着色されてもよい。遮光の目的で黒色にしてもよい。これらの支持体の表面は、乳剤層等との接着をよくするために下塗処理されてよい。支持体表面は下塗処理の前または後に、コロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施してもよい。

【0035】本発明の感光材料には、その他任意の添加剤が含有されていてよく、これらはリサーチ・ディスクロージャー176巻、No. 17643(1978年12月)及び同187巻、No. 18716(1976年11月)に記載されており、その該当箇所を次の表にまとめた。

【0036】本発明の感光材料の乳剤の調製に当たり使用できる公知の写真用添加剤も上記2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、次の表に記載箇所を示した。

【表1】

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23 頁	648頁右欄～
2 感度上昇剤		同 上
3 分光増感剤、 強色増感剤	22～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増 白 剤	24 頁	
5 かぶり防止剤 及び安定剤	24～25頁	649頁右欄
6 カラーカプラー	25 頁	649頁右欄
7 有 機 溶 媒	25 頁	
8 光 吸 収 剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	648頁右欄～ 650頁左欄
9 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
10 色素画像安定剤	25 頁	
11 硬 膜 剤	26 頁	651頁左欄
12 バインダー	26 頁	同 上
13 可塑剤、潤滑剤	27 頁	650頁右欄
14 塗布助剤、 界面活性剤	26～27頁	同 上
15 スタチック防止剤	27 頁	同 上

【0037】本発明の感光材料は、例えば、印刷用、X  
レイ用、一般ネガ用、一般リバーサル用、直接ポジ用等  
の各種感光材料として具体化することができる。例え  
ば、本発明の感光材料は、X線写真感光材料に好適に適  
用することができる。

【0038】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し  
当然のことではあるが、本発明は以下の実施例により限  
定されるものではない。

【0039】実施例1

石灰処理したオセインを45℃で抽出して2等分し、一  
方に過酸化水素処理を施し、オセインゼラチンA、Bを  
得た(表2)。過酸化水素処理方法は、抽出、濾過後、  
イオン交換処理を施した10%ゼラチン1kgに、蒸留

水20ミリリットル中の30% $H_2O_2$  1.0gを加  
え、混合物を40℃で15時間攪拌して処理を施す方法  
を採った。

【表2】

ゼラチン名称	抽出温度	過酸化水素処理
A	45℃	な し
B	45℃	有

【0040】(比較乳剤E-1の調製)以下に示す溶液  
を用い、臭化銀から成る種乳剤S-1を調製した。

A1

オセインゼラチンA 40g  
プロピレンオキシポリエチレンオキシジサクシネート  
ジナトリウム塩(10%メタノール溶液) 10ミリリットル  
臭化カリウム(KBr) 23.7g  
水で 4000ミリリットル

B1

硝酸銀 600g  
水で 803ミリリットル

C1

オセインゼラチンA 16.1g  
臭化カリウム(KBr) 420g

(11)

特開平5-341415

19

20

水で

803ミリリットル

D1

アンモニア水(28%)

235ミリリットル

【0041】特開昭62-160128号の装置を用い、混合用攪拌ペラの下部への供給ノズルをB1液、C1液各々6本となるようにセットした。

【0042】平均温度40℃、430rpmで高速攪拌したA1液にB1液とC1液をダブルジェット法にて流速62.8ミリリットル/minで添加した。添加開始後4分46秒から徐々に流速を上げ、最終の流速は105ミリリットル/minで、総添加時間を10分45秒となるようにした。添加中、PBrは臭化カリウムで1.3に保った。

【0043】添加終了から30分後に、液温を平均20℃、攪拌回転数を460rpmとしD1液を1分で添加\*

\*し、5分間のオストワルド熟成を行った。熟成時のKBr濃度は0.028モル/リットル、アンモニア濃度は0.63モル/リットル、pHは11.7であった。

【0044】その後、直ちにpHが5.7になるまで酢酸を加えて中和し熟成を止め、常法による脱塩・水洗を行った。この種乳剤を電子顕微鏡観察したところ平均粒径0.20μm、粒径の変動係数34%の球形乳剤であった。

【0045】(種乳剤の成長)引き続きこの種乳剤S-1を使用して、以下に示す5種の溶液を用い、主として平板双晶よりなるハロゲン化銀乳剤E-1を調製した。

A2

オセインゼラチンA

16g

プロピレンオキシポリエチレンオキシジサクシネート

ジナトリウム塩(10%メタノール溶液)

3ミリリットル

種乳剤S-1

0.25モル相等

水で

1000ミリリットル

B2

オセインゼラチンA

5g

臭化カリウム

307g

沃化カリウム

8g

水で

880ミリリットル

C2

硝酸銀

448g

水で

880ミリリットル

D2

オセインゼラチンA

2.7g

臭化カリウム

19g

水で

530ミリリットル

E2

硝酸銀

27g

水で

530ミリリットル

【0046】65℃で激しく攪拌し調製したA2液に(この攪拌調製工程を【工程1】とする)、B2液とC2液を38分でダブルジェット法にて添加した【工程2】。B2液とC2液の添加速度は初期と最終で2.4倍となるよう直線的に増加させた。その後、D2液とE2液を6分間等速添加した【工程3】。但し、添加中はpAgを9.7に終始保った。添加終了後、pHを6.0に合わせて下記分光増感色素(A)を銀1モル当たり140mg添加し30分間攪拌を続けた【工程4】。

【0047】その後、過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い【工程5】、40℃においてpAg8.5、pH5.90に調整したE1-1~E1-5乳剤を得た。なお、表3に基づき、上記工程中

もしくは工程後に、一般式【1】で表される化合物を添加した時の、工程、種類、後記の添加時の体積粒径、一般式【1】の化合物の種類、量の組み合わせに従い、E1-1-E1-5に区別された乳剤とした。

【0048】(本発明の乳剤E-2の調製)オセインゼラチンをB(過酸化水素処理したもの)とした以外は、比較乳剤E-1に用いた種乳剤S-1と同様の方法で、種乳剤S-2を調製した。

【0049】熟成時のKBr濃度は0.026モル/リットル、アンモニア濃度は0.63モル/リットル、pH11.6であった。この種乳剤を電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径が0.20μm、粒径の変動係数18%の球形乳剤であった。

【0050】(種乳剤の成長)引き続きこの種乳剤S-

2を用いて、比較乳剤E-1と同様の方法で、平板双晶よりなるハロゲン化銀乳剤E-2を調製した。脱塩後40℃においてpAg8.5、pH5.90のE2-1～E2-5乳剤を得た。E-1と同様に表3に基づき、E2-1～E2-5に区別した。

【0051】（本発明の乳剤E-3の調製）オセインゼラチンをB（過酸化水素処理したもの）とした以外は同様にして比較乳剤E-1で用いたA、B、C、Dの調製液を使い、下記のように種乳剤S-3を調製した。

【0052】平均温度40℃、430rpmで高速攪拌したA1液にB1液とC1液をダブルジェット法にて流速62.8ミリリットル/分で添加した。

【0053】添加開始後4分46秒から徐々に流速を上げ、8分45秒までPBr1.3に保った。その後pAg8.73に調製し総添加時間を10分45秒になるようにした。

【0054】添加終了から115分後に液温を20℃、攪拌回転数を460rpmとし、D1液を1分で添加し、5分間のオストワルド熟成を行った。熟成時のKBr濃度は0.028モル/リットル、アンモニア濃度0.63モル/リットル、pH=11.7であった。

【0055】その後、直ちにpHが5.7になるまで酢酸を加えて中和し熟成を止め、常温による脱塩、水洗を行った。この種乳剤を電子顕微鏡観察したところ平均粒径0.18μm、粒径の変動係数27%の球形乳剤であった。

【0056】（種乳剤の成長）引き続きこの種乳剤S-3を用い、比較乳剤E-1と同様の方法で、平板双晶よりなるハロゲン化銀乳剤E-3を調製した。脱塩後40℃においてpAg8.5、pH5.91のE3-1～E3-5乳剤を得た。E-1と同様に表3に基づきE3-1～E3-5に区別した。

【0057】（比較乳剤E-4の調製）種乳剤S-3を用い、分光増感色素の添加をしない以外は比較乳剤E-3と同様の方法で、平板双晶よりなるハロゲン化銀乳剤E-4を調製した。

【0058】脱塩後40℃においてpAg8.5、pH5.90の乳剤E4-1～E4-5を得た。E-1と同様に、表3に基づき、E4-1～E4-2に区別した。

【0059】（本発明の乳剤E-5の調製）種乳剤S-3を用い、オセインゼラチンをB（過酸化水素処理したもの）にした以外は比較乳剤E-1と同様の方法で、平板双晶よりなるハロゲン化銀乳剤E-5を調製した。脱塩後40℃においてpAg8.5、pH5.91の乳剤E5-1～E5-7を得た。E-1と同様に、表に基づき、E5-1～E5-7に区別した。

【0060】得られた乳剤E1-1～E1-5、E2-1～E2-5、E3-1～E3-5、E4-1～E4-5、E5-1～E5-7について、1モル当たりの体積が500ミリリットルとなるように純水を加え、そして55℃に保ち、分光増感色素（A）（B）を添加した後に塩化金酸そしてハイポを加え、最高感度が得られる条件での化学熟成を行った。この時pH6.20、銀電位は80mVの条件で行った。次いで安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンの適量を加えて感光性乳剤を得た。

【0061】また、乳剤の調製の際に本発明に係る一般式〔I〕で表される化合物（以下化合物〔I〕とも称する）を表3に示すように様々な工程〔1～5〕で様々な量で添加した。

【0062】なお、前記工程2,3において銀イオン液とハライド液添加中に一般式〔I〕で表される化合物を添加した場合を“I”とし、銀イオンとハライド液添加後に化合物〔I〕を添加した場合を“II”と表示した。

“I”に限っては添加した時点の体積粒径の割合も表3に示した。測定結果を示した表3中に、2-I、2-IIのように示した。

【0063】得た各種の乳剤の平均粒径、平均アスペクト比（双晶面間の最も長い距離に対する粒子厚み比）、粒径の変動係数及び電子顕微鏡観察上での粒子形状を同様に表3に示した。

【0064】以上の乳剤に後掲の写真乳剤塗布添加剤を加えて調製液を作成した。

【0065】なお写真乳剤塗布液調製後のpHは6.40、銀電位は84mV（40℃）となるように炭酸ナトリウムと臭化カリウム液を用いて調製した。この乳剤塗布液を用いて、次のように試料を調製した。即ち、写真乳剤層はゼラチンが片面で2.0〔g/m<sup>2</sup>〕となるように、銀量は銀換算値で片面当たり2.0〔g/m<sup>2</sup>〕となるように、また後掲の添加剤を用いて保護層を調製して、該保護層はゼラチン付量として1.15〔g/m<sup>2</sup>〕となるように、2台のスライドホッパー型コーターを用い毎分80mのスピードで支持体上に両面同時塗布を行い、2分20秒で乾燥し試料を得た。支持体としては、グリシジルメタクリレート50wt%、メチルメタクリレート10wt%、ブチルメタクリレート40wt%の3種モノマーからなる共重合体の濃度が10wt%になるように希釈して得た共重合体水性分散液を下引き液として塗設した175μmのポリエチレンテレフタレートフィルムベースを用いた。

【化10】

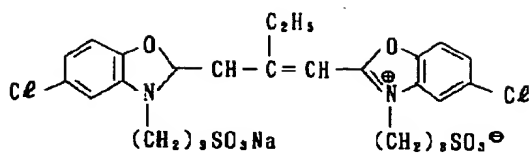
(13)

特開平5-341415

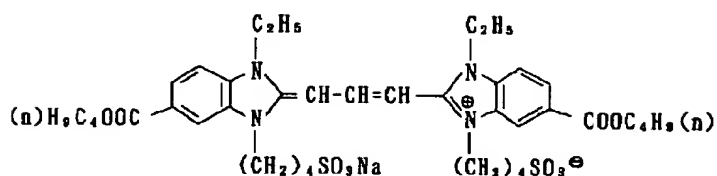
23

24

## 増感色素①



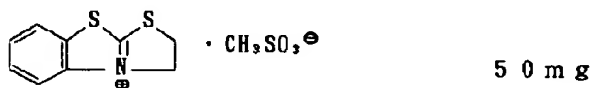
## 増感色素②



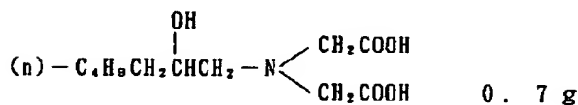
【0066】尚、それぞれの乳剤層には、ハロゲン化銀\* \* 1モル当たり下記の添加剤が添加される。

t-ブチルカテコール	60mg
TINO <sub>3</sub>	60mg
ポリビニルピロリドン (分子量10000)	0.7g
トリメチロールプロパン	17g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	1.4g
ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド	20mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	2g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	5mg

【化11】



50mg



0.7g

【0067】

2-アニリノ-4,6-ジメルカプトトリアジン	30mg
1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	10mg

【0068】また、保護層には、ゼラチン1gにつき、  
下記の化合物を加えた。

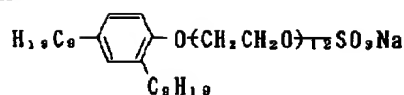
【化12】

(14)

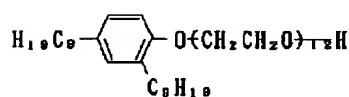
特開平5-341415

25

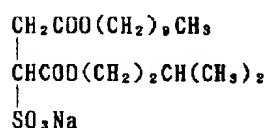
26



10 mg



20 mg



10 mg



2 mg



3 mg



40 mg

【0069】

平均粒径6 $\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート (マット剤)	18 mg
平均粒径3 $\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート (マット剤)	25 mg
コロイダルシリカ (平均粒径0.013 $\mu\text{m}$ )	70 mg
ビス (ビニルスルホニルメチル) エーテル	7 mg
ホルムアルデヒド (35%) 水溶液	3 mg
グリオキサザール (40%) 水溶液	2 mg

【0070】センシトメトリー

得られた試料を蛍光増感紙KO-250 (コニカ [株] 製) の間に挟み、管電圧90 KVPで距離方法にてセンシトメトリー特性曲線を作成し、カブリ、感度と、G (カブリ+濃度0.25 HS+1.0の傾き) を求めた。処理は、コニカ自動現像機SRX-501を用い現像液XD-SR、定着液はXF-SR、いずれも (コニカ [株] 製) を用いた。

【0071】なお、現像温度は35℃で現像時間は15秒、定着温度は33℃、水洗水は18℃で毎分1.5リットル供給し、全処理時間は45秒で処理した。

【0072】鮮鋭性の評価

鮮鋭性 (MTF) はフンクテストチャートSMS585

3 (コニカメディカル [株] 製) を用い、センシトメトリーと同一管電圧、増感紙、処理条件で処理した。露光量はフンクテストチャートによりできる濃淡の平均濃度が1.30±0.02になるよう各試料とも露光した。

【0073】CP (カバーリングパワー) の評価はDmax (最高濃度) / 現像銀量 (mg/m<sup>2</sup>) で求め、表3に合わせて記した。

40 【0074】表3から明らかなように、本発明に係る試料は高感度、高画質を有しつつ、カブリ、 $\gamma$ の劣化もなく、かつCP及びDmaxが大きく向上し、総合的に優れていることがわかる。

【表3】



試料の種類	乳剤の種類	一般式〔1〕化合物				ハロゲン化銀乳剤				センチメートル			D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	備考
		種類	添加位置 (工程%)		添加量 g/kg 164	平均 粒径 ( $\mu$ m)	平均 径の 比	粒径の 変動係 数(%)	六角平板 比率 (%)	約	G	感度			
1-1	E1-1	1	2-1	80%	0.35	0.70	2.8	38	六角平板 100	0.09	2.0	100	55	0.50	比較
1-2	E1-2	1	2-1	30%	0.35	0.70	2.8	37	六角平板 100	0.08	2.1	100	55	0.50	比較
1-3	E1-3	1	2-1	60%	0.35	0.70	2.8	38	六角平板 100	0.08	2.0	100	55	0.50	比較
1-4	E1-4	2	2-1	60%	0.35	0.65	2.8	40	六角平板 100	0.08	1.8	98	55	0.50	比較
1-5	E1-5	2	-	-	-	0.65	2.7	48	六角平板 100	0.13	1.6	100	58	0.50	比較
1-6	2-1	2	2-1	60%	0.40	0.73	3.5	30	六角平板 70	0.05	2.5	110	65	0.60	本発明
1-7	2-2	2	3-1	-	0.40	0.73	3.4	28	六角平板 70	0.05	2.7	115	65	0.60	本発明
1-8	2-3	7	3-1	-	0.40	0.73	3.4	33	六角平板 70	0.05	2.4	115	65	0.60	本発明
1-9	2-4	7	4	-	0.40	0.73	3.4	35	六角平板 70	0.05	2.4	115	65	0.60	本発明
1-10	2-5	7	5	-	0.25	0.73	3.4	35	六角平板 70	0.05	2.4	115	65	0.60	本発明
1-11	3-1	16	5	-	0.25	0.70	3.8	35	六角平板 72	0.04	2.4	113	68	0.63	本発明
1-12	3-2	16	2-11	-	0.30	0.70	3.8	33	六角平板 72	0.04	2.5	110	68	0.63	本発明
1-13	3-3	16	2-1	50%	0.43	0.75	6.0	28	六角平板 72	0.04	2.6	110	72	0.63	本発明

\* 試料1-1の感度を100として相対値で表した。

【表3 (つづき)】

試料	乳剤 の 種類	一般式〔I〕化合物				ハロゲン化銀乳剤				センチメートル			CP	MTF	備 考
		種類	添加位置 (工程%)	添加量 g/AgI 1g	平均 粒 径 ( $\mu$ m)	平均 径の 比	粒径の 変動係 数 (%)	六角平板 比 率 (%)	初判	G	感度				
1-14	E3-4	11	2-1	70%	0.43	0.75	6.0	27	六角平板 72	0.04	2.7	110	72	0.63	本発明
1-15	E3-5	11	1		0.43	0.75	6.0	30	六角平板 72	0.04	2.5	110	72	0.63	本発明
1-16	E4-1	11	2-1	60%	0.43	0.68	3.4	30	六角平板 68	0.12	2.5	85	62	0.50	比 較
1-17	34-2	22	2-1	60%	0.43	0.68	3.4	30	六角平板 68	0.12	2.5	8.0	62	0.50	比 較
1-18	34-3	22	2-1	60%	0.35	0.68	3.4	30	六角平板 68	0.13	2.5	8.0	62	0.50	比 較
1-19	34-4	22	3-1	—	0.35	0.80	8.5	30	六角平板 68	0.13	2.5	8.0	70	0.50	比 較
1-20	34-5	—	—	—	—	0.80	8.5	43	六角平板 68	0.13	2.9	8.0	70	0.50	比 較
1-21	E5-1	27	2-1	20%	0.35	0.70	4.3	33	六角平板 85	0.03	2.2	120	71	0.67	本発明
1-22	E5-2	35	2-1	50%	0.50	0.70	4.4	28	六角平板 85	0.03	2.6	120	72	0.67	本発明
1-23	35-3	35	2-1	80%	0.35	0.70	4.6	25	六角平板 85	0.03	2.9	120	75	0.67	本発明
1-24	35-4	35	3-1		0.35	0.70	4.3	30	六角平板 85	0.03	2.3	115	70	0.67	本発明
1-25	35-5	8	1		0.35	0.70	4.3	32	六角平板 85	0.03	2.3	115	70	0.67	本発明
1-26	35-6	8	2-1		0.01	0.70	4.3	29	六角平板 85	0.03	1.8	100	65	0.63	比 較
1-27	E5-7	—	—	—	—	0.70	3.9	43	六角平板 70	0.10	1.7	100	60	0.63	比 較

\* 試料1-1の感度を100として相対値で表した。

#### 【0075】実施例2

(比較乳剤の調製) 60℃, pAg=8, pH=2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径0.3 $\mu$ mの沃化銀2モル%を含む沃臭化銀の単分散立方晶乳剤(A)を得た。この乳剤は、電子顕微鏡写真から双晶の発生率は個数で1%以下であった。この乳剤(A)を種品として、以下のように成長させた。

【0076】即ち、40℃に保たれた保護ゼラチン及び必要に応じてアンモニアを含む溶液8.5リットルにこの種品(A)を溶解させ、更に酢酸によりpHを調整した。(工程0)この液を母液として3.2規定のアンモ

ニア性銀イオン水溶液をダブルジェット法で添加した。この場合、pHとEAgは、沃化銀含有率及び晶癖により随時変化させた。

【0077】つまり、pAgを7.3、pHを9.7に制御し、沃化銀含有率35モル%の層を形成した。次に、粒径の95%まで、pHを9から8へ変化させ、pAgを9.0に保ち成長させた(工程-1)。その後、臭化カリ溶液をノズルで8分かき添加し、pAgを11.0に落とし、その臭化カリ添加終了3分後に混合終了させた(工程-2)。この乳剤は、平均粒径0.55 $\mu$ m、また粒子全体の沃化銀含有率は約2.2モル%で

ある。なお前記工程中、銀イオン及び／またはハライド液添加中に、一般式〔I〕で表される化合物を添加した場合を“1”とし、銀イオン及び／またはハライド液添加後に化合物〔I〕を添加した場合を“II”と表示した。“I”に限っては添加した時点の体積粒径の割合も表4に記した。

【0078】次にこの反応液の過剰な可溶性塩を除去するために脱塩工程を行った。

【0079】即ち、反応液を40℃に保ち、化合物(I) (種類は表4に示す) 5g/AgX1モル、MgSO<sub>4</sub> 8g/AgX1モルを添加し、5分間攪拌しその後静置した。その後、上澄液を排出し、AgX1モル当たり200ccの液量にした。その次に、40℃の純水を1.8リットル/AgX1モル加え、5分間攪拌した(工程-3)。次にMgSO<sub>4</sub> 20g/AgX1モルを加え、上記と同様に攪拌静置し、上澄液を排除し、脱塩を行った。次に、この溶液を攪拌し、AgXを再び分散させるための後ゼラチンを添加した。

【0080】次に実施例1と同様に化学増感をかけ、比較乳剤Aを得た。また実施例1と同様に表4に基づき、一般式〔I〕化合物を様々な工程で様々な量で添加した時の比較乳剤E1-1, E1-2, E4-1, E4-2と本発明の乳剤E5-1~E5-3を調製した。\*

\*【0081】得られた乳剤を実施例1と同様の写真乳剤塗布添加剤を加えて調製液を作成した。

【0082】なお写真乳剤塗布液調製後のpHは6.40、銀電位は84mV(40℃)になるようにNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KBr液を用いて調製した。

【0083】この乳剤塗布液を用いて次のように試料を調製した。比較乳剤Aに関しては写真乳剤層はゼラチンが片面で20〔g/m<sup>2</sup>〕となるように、銀量は銀換算値で片面当たり2.4〔g/m<sup>2</sup>〕、2.0〔g/m<sup>2</sup>〕となるように、また実施例1に示す添加剤を用いて保護層液を調製して、保護層はゼラチン付量として1.15〔g/m<sup>2</sup>〕となるように実施例1と同様に両面同時塗布を行った。

【0084】また本発明乳剤E5-1~E5-3及び比較乳剤のE1-1~E1-2, E4-1~E4-2に関しては、写真乳剤層がゼラチンが片面で2.0〔g/m<sup>2</sup>〕となるように銀量は片面当たり2.0〔g/m<sup>2</sup>〕となるように保護層はゼラチン付量1.15〔g/m<sup>2</sup>〕となるように両面同時塗布を行った。

【0085】得られた試料は実施例1と同様にセンチメートル特性曲線を作成しカブリとG、D<sub>max</sub>を評価した。結果を表4に示した。

【表4】

試料	乳剤の種類	一般式〔I〕化合物				ハロゲン化銀		粒径の変動係数(%)	六角平板比率(%)	Ag量(mg/dm <sup>2</sup> )	γ	G	D <sub>max</sub>	備考
		種類	添加位置(工程No)	添加量g/AgX1モル	平均粒径(μm)	平均γ値	平均γ値比							
2-1	A	1	2-I	80%	0.35	0.70	1	25	-	48	0.03	2.6	3.30	比較
2-2	A	1	2-I	80%	0.35	0.68	1	25	-	48	0.03	2.5	3.30	比較
2-3	A	1	2-II	-	0.35	0.72	1	25	-	40	0.03	2.6	2.70	比較
2-4	A	1	2-I	80%	0.35	0.70	1	25	-	40	0.03	2.6	2.65	比較
2-5	E1-1	1	2-I	30%	0.35	0.70	2.8	30	10	40	0.11	2.2	2.90	比較
2-6	E1-2	2	2-I	50%	0.35	0.70	2.8	30	10	40	0.13	2.2	2.90	比較
2-7	E4-1	1	2-I	70%	0.35	0.70	3.3	33	60	40	0.10	2.0	2.90	比較
2-8	E4-2	2	2-I	80%	0.35	0.70	3.3	33	60	40	0.09	2.0	2.90	比較
2-9	E5-1	1	2-I	30%	0.35	0.70	4.3	25	85	40	0.03	2.6	3.30	本発明
2-10	E5-2	2	2-I	50%	0.35	0.70	4.5	25	85	40	0.03	2.6	3.35	本発明
2-11	E5-3	1	2-I	80%	0.35	0.70	4.3	25	85	40	0.03	2.6	3.30	本発明

【0086】

【発明の効果】上述の如く本発明によれば、高感度化可能でありながら高画質を有し、最大濃度/現像銀量を大

にしてカバリングパワーを向上させ、しかも単分散性を向上してコントラスト低下を避けることができ、更にカブリを抑制できるハロゲン化銀感光材料を提供すること

ができる。

33

(18)

特開平5-341415

34